

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 1 月 17 日 (17.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/05371 A1

(51) 国際特許分類: H01M 8/02, 4/88

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/05864

(22) 国際出願日: 2001 年 7 月 5 日 (05.07.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
 特願2000-204715 2000 年 7 月 6 日 (06.07.2000) JP  
 特願2000-204717 2000 年 7 月 6 日 (06.07.2000) JP  
 特願2001-010649 2001 年 1 月 18 日 (18.01.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電  
 器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-  
 TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市  
 大字門真1006番地 Osaka (JP).

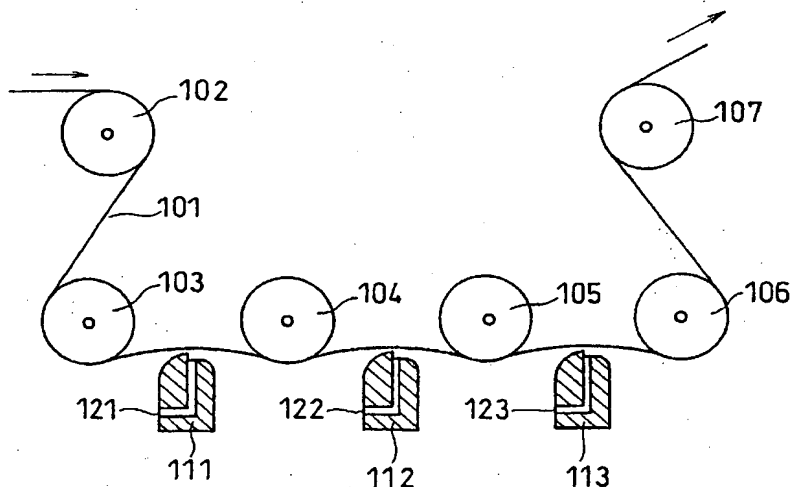
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 誠  
 (UCHIDA, Makoto) [JP/JP]; 〒573-1145 大阪府枚方市  
 黄金野2-16-2 Osaka (JP). 新倉順二 (NIIKURA, Junji)  
 [JP/JP]; 〒573-0157 大阪府枚方市藤阪元町2-27-15  
 Osaka (JP). 行天久朗 (GYOTEN, Hisaaki) [JP/JP]; 〒  
 575-0013 大阪府四條畷市田原台3-10-2 Osaka (JP). 武  
 部安男 (TAKEBE, Yasuo) [JP/JP]; 〒611-0002 京都府  
 宇治市木幡東中16-2 Kyoto (JP). 羽藤一仁 (HATOH,  
 Kazuhito) [JP/JP]; 〒536-0015 大阪府大阪市城東区  
 新喜多1-2-7-2610 Osaka (JP). 保坂正人 (HOSAKA,  
 Masato) [JP/JP]; 〒530-0043 大阪府大阪市北区天  
 満1-19-15-901 Osaka (JP). 神原輝壽 (KANBARA,  
 Teruhisa) [JP/JP]; 〒563-0021 大阪府池田市畑1-8-13  
 Osaka (JP). 向山 純 (MUKOYAMA, Atsushi) [JP/JP].  
 下田博司 (SHIMODA, Hiroshi) [JP/JP]. 木下伸二  
 (KINOSHITA, Shinji) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県  
 横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内  
 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FILM ELECTRODE JOINTED PRODUCT AND METHOD FOR PRODUCING  
 SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 膜電極接合体の製造方法及び固体高分子型燃料電池の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a film electrode jointed product (1) for a solid polymer type fuel cell which comprises a solid polymer electrolyte film (2) comprising an ion exchange film and, arranged to be opposite to each other via the ion exchange film, a first electrode (3) and a second electrode (4) having respectively a first catalyst layer (31) and a second catalyst layer (41), characterized in that it comprises applying a coating solution containing a catalyst on a substrate film (101), to thereby form the first catalyst layer (31), applying a coating solution having an ion exchange resin dissolved or dispersed therein, to thereby form the ion exchange film, applying a coating solution containing a catalyst thereon, to thereby form the second catalyst layer (41), and at last releasing the substrate film (101) from the resultant laminate. The method allows the continuous and efficient production of the film electrode jointed product (1) for a solid polymer type fuel cell having a catalyst layer of uniform thickness and exhibiting high performance.

[続葉有]

WO 02/05371 A1



(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府  
大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka  
(JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

イオン交換膜からなる固体高分子電解質膜2と、該イオン交換膜を介して対向して配置される第1の触媒層31及び第2の触媒層41をそれぞれ備える第1の電極3及び第2の電極4とからなる固体高分子型燃料電池用膜電極接合体1の製造方法であって、基材フィルム101上に触媒を含む塗工液を塗工して第1の触媒層31を形成し、その上にイオン交換樹脂が液体に溶解又は分散された塗工液を塗工してイオン交換膜を形成し、次いでその上に触媒を含む塗工液を塗工して第2の触媒層41を形成し、最後に基材フィルム101を得られた積層体から剥離する。この方法によれば、触媒層の厚さが均一で高性能な固体高分子型燃料電池用の膜電極接合体1を効率的にかつ連続的に製造できる。

## 明 細 書

## 膜電極接合体の製造方法及び固体高分子型燃料電池の製造方法

## 技術分野

本発明は、固体高分子型燃料電池の製造方法及び固体高分子型燃料電池のための膜電極接合体の製造方法に関する。

## 背景技術

水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり、地球環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。なかでも、特に固体高分子型燃料電池は近年の研究の急速な進展により出力密度が高められ、実用化がおおいに期待されている。

従来、固体高分子型燃料電池は、通常、触媒を含む触媒層を備えるガス拡散性の電極とイオン交換膜とが接合された膜電極接合体の、アノード側に燃料ガス、カソード側に酸素を含む酸化剤ガスがそれぞれ供給されて反応し出力する。膜電極接合体の製造方法としては、例えば以下の方法が知られている。

(1) イオン交換膜上に直接触媒を析出させる方法（特公昭58-47471号）。

(2) 触媒能を有するガス拡散性の電極シートを作製し、該電極シートをイオン交換膜と接合する方法（米国特許第3134697号、米国特許第3297484号、特公平2-7398号）。

(3) 触媒層をイオン交換膜上に形成したもの（ハーフセル）2組を作製し、それぞれのイオン交換膜側の面を対向させ圧着して膜電極接合体を作製する方法。

最近は、少量の触媒を有効に利用できる点で（２）の方法が主に採用されている。（２）の具体的な方法としては、例えば以下の方法が提案されている。（２－１）電気化学的析出法（米国特許第５０８４１４４号）。（２－２）触媒を含む塗工液をイオン交換膜上に塗布する方法、又は触媒層に隣接して配置され触媒層の安定したガス拡散性を補助し集電体としても機能するガス拡散層上に、触媒を含む塗工液を塗布して触媒層を形成して電極とし、電極とイオン交換膜をホットプレス等により接合する方法（塗工法、特開平４－１６２３６５号）。（２－３）別途用意した基材フィルム上に触媒層を形成しイオン交換膜と積層してホットプレスすることにより触媒層をイオン交換膜上に転写する方法（転写法）。

また、イオン交換膜の厚さを薄くできる利点のために（３）の方法も試みられている（特開平６－４４９８４号、特開平７－１７６３１７号等）。

しかし、上述の従来転写法では、触媒層内のガス透過性を確保するために、触媒層中に多数存在する細孔を押しつぶさないような低圧力の条件でホットプレス転写する必要がある。したがって、触媒層を完全に膜に転写することが困難であり、歩留まりが低かったり、触媒層の厚さが均一にならない可能性が高かった。そのため、膜電極接合体の面内方向での触媒量の調整（均一化）が難しく、安定した電池性能が得にくい問題があった。

また、上述の塗工法では、従来は触媒層中の細孔を確保し、ガス透過性を向上させ、高電流密度領域における濃度分極を防ぐために主に塗工液をガス拡散層上に塗工する方法が採用されている。しかし、通常、ガス拡散層は多孔質なカーボンペーパー又はカーボンフェルトからなっており、イオン交換膜とホットプレスで接合する際にガス拡散層の表面の

凹凸の一部がイオン交換膜に食い込むことがある。その場合、イオン交換膜の厚さが部分的に変化して均一にならないため、ガスリークが生じて開放電圧の値が低くなったり、短絡する等の問題があった。そのため、この方法では、例えば厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下の薄いイオン交換膜を用いて安定的に膜電極接合体を作製することは困難であった。

### 発明の開示

そこで本発明では上記従来技術の問題点を解決し、触媒層の厚さが均一で、高性能な固体高分子型燃料電池用の膜電極接合体を効率的にかつ連続的に製造できる新規な製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、イオン交換膜からなる固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜を介して対向し該固体高分子電解質膜とそれぞれ隣接して配置される第1の触媒層及び第2の触媒層をそれぞれ備える第1の電極及び第2の電極とからなる固体高分子型燃料電池用膜電極接合体の製造方法であって、下記工程A～Dを含むことを特徴とする膜電極接合体の製造方法及び当該膜電極接合体を備える固体高分子型燃料電池を提供する。

工程A：基材フィルム上に、触媒1を含む第1の塗工液を塗工し、第1の触媒層を形成する工程。

工程B：前記第1の触媒層の上に、イオン交換樹脂が液体に溶解又は分散されたイオン交換膜形成用塗工液を塗工し、イオン交換膜を形成する工程。

工程C：前記イオン交換膜の上に、触媒2を含む第2の塗工液を塗工し、第2の触媒層を形成する工程。

工程D：工程A～Cを経て基材フィルム上に形成された第1の触媒層とイオン交換膜と第2の触媒層とを含む積層体から、前記基材フィルムを剥離する工程。

本発明の方法では、工程 A～C により、基材フィルム上に第 1 の触媒層、イオン交換膜、第 2 の触媒層の順に積層された触媒層と膜との接合体を形成する。工程 A では触媒 1 を含む第 1 の塗工液を塗工した後、乾燥して液状成分（分散媒）を除去してから工程 B に移ることが好ましい。工程 B においては、第 1 の触媒層の上にイオン交換膜形成用塗工液を塗工するが、塗工層から液状成分を蒸発させることにより、第 1 の触媒層上に固体高分子電解質膜となるイオン交換膜層を形成する。このとき、第 1 の触媒層の細孔にイオン交換膜形成用塗工液に含まれるイオン交換樹脂が含浸して固化するので、第 1 の触媒層とイオン交換膜の界面が強固に接合される。

工程 B ではイオン交換膜形成用塗工液の濃度や液体（溶媒又は分散媒）を選択すること等によりイオン交換膜の厚さを調節できるが、厚さの厚いイオン交換膜を得る場合は、所定の膜厚になるまで上記塗工液の塗工、乾燥を繰り返して行ってもよい。

次いで工程 C において、上記イオン交換膜上に触媒 2 を含む第 2 の塗工液を塗工し、第 2 の触媒層を形成した後に工程 D に移り、基材フィルムを前記第 1 の触媒層から剥離する。生産効率を高めるために工程 A～D は A、B、C、D の順に他の工程を挟まずに連続して行うことができるが、工程 A～C では、それぞれ塗工液を塗工した後に乾燥する工程が含まれていることが好ましい。

工程 A において乾燥せずに次の工程 B に移ると、第 1 の触媒層中の触媒とイオン交換樹脂がイオン交換膜形成用塗工液の溶媒の影響で当該塗工液に混入し、第 1 の触媒層とイオン交換膜の成分が混合するおそれがある。その結果第 1 の触媒層とイオン交換膜の界面が明確ではなくなり、第 1 の触媒層とイオン交換膜の厚さを制御できなくなるとともに、本来の第 1 の触媒層とイオン交換膜の機能を発現できなくなるおそれがある。

工程 B において乾燥せずに工程 C に移る場合も、イオン交換膜と第 2 の触媒層との間で同様のことが起こるおそれがある。また、工程 C において乾燥せずに次の工程 D に移ると、基材フィルムの剥離が困難となる。

#### 図面の簡単な説明

F i g . 1 は、本発明の製造方法により得られる固体高分子型燃料電池用膜電極接合体の好ましい態様を示す断面図である。

F i g . 2 は、ダイコータ法により本発明を実施するための第 1 の塗工装置の概略構成を示す断面図である。

F i g . 3 は、ダイコータ法により本発明を実施するための第 2 の塗工装置の概略構成を示す断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明における第 1 の電極及び第 2 の電極は、それぞれ触媒層のみからなっていてもよいが、触媒層に隣接してカーボクロスやカーボンペーパー等からなるガス拡散層を配置し、触媒層とガス拡散層とから構成されてもよい。ここでガス拡散層は、ガスの流路と触媒層との間に配置される多孔質層であり、触媒層にガスを均一に充分に供給する機能を有し、集電体としても機能する。この場合、触媒層とイオン交換膜の接合体を 2 枚のガス拡散層で挟むことにより、膜電極接合体を構成できる。なお、触媒層とガス拡散層とは、ホットプレス等により接合されていてもよい。

膜電極接合体の外側には、通常、表面にガスの流路となる溝が形成されているセパレータを配置して固体高分子型燃料電池を構成する。そして、セパレータを介して膜電極接合体を積層すると、スタック構造の固体高分子型燃料電池が得られる。なお、セパレータのガス流路の実質的

な流路幅が十分に狭い（例えば0.05～0.5mm程度）場合は、上述のガス拡散層は必ずしも存在しなくても、触媒層にガスを十分に拡散、供給することが可能である。

上記ガス拡散層と触媒層の間には、例えば導電性炭素材料と結着材とからなる導電層が存在することが好ましい。導電層が存在すると、カーボクロスやカーボンペーパーの表面の凹凸から触媒層とイオン交換膜を保護することができ、カーボクロスやカーボンペーパーの表面の凹凸に起因して発生する電氣的短絡を防止できる。また、触媒層がガス拡散層の空隙に入り込んで電池反応に利用されなくなることを防止できる。

また、この場合、結着材は、撥水性のポリマーからなることが好ましい。固体高分子型燃料電池を作動させると、カソードでは $1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ の反応が起こって水が生成する。また、高分子電解質膜の導電性を保つため、膜が乾燥しないように電極には通常湿潤ガスが供給される。そのため、固体高分子型燃料電池を低作動温度及び高ガス利用率の条件で作動させた場合、水蒸気が凝縮して電極の閉塞現象（フラッディング）が起こり、長期間運転するとガス拡散性が低下して出力が低下するおそれがある。このような運転条件の場合、撥水性を有する上記導電層が存在すると、フラッディングを抑制できる。

通常、上記導電層は、出力が低下しないように導電性を有しており、ガス拡散層の基材の表面を例えばPTFE等の撥水性ポリマーとカーボンブラックを含む液で処理することにより形成する。本発明の方法によれば、触媒層とイオン交換膜と同様に上記導電層を形成することができる。具体的には以下の方法が採用できる。

基材上に導電層を形成するための塗工液を塗工して第1の導電層を形成した後、工程A、B、Cをこの順で行い、その上にさらに上記塗工液を塗工して第2の導電層を形成する。すなわち、基材上に第1の導電層

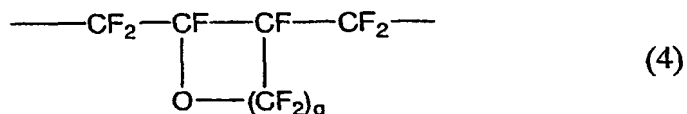
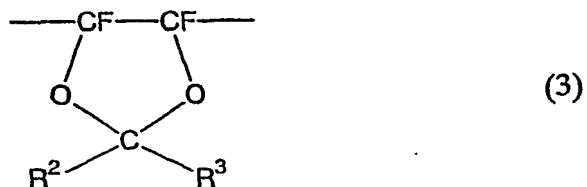
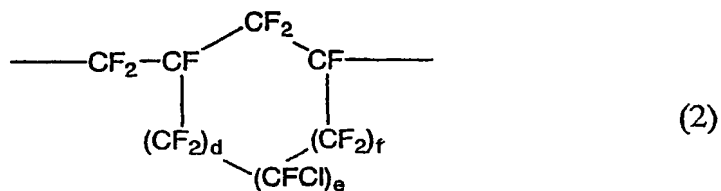
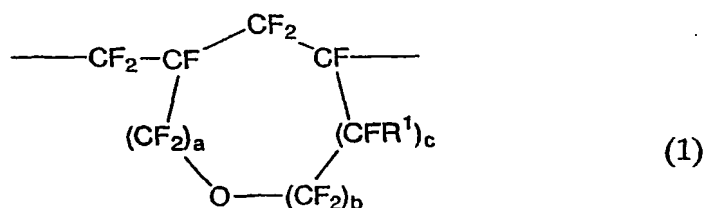
／第１の触媒層／イオン交換膜／第２の触媒層／第２の導電層の５層をこの順に形成し、次いで基材を導電層から剥離することにより形成できる。なお、この場合工程Ａの操作は基材のすぐ上に塗工するのではなく、基材上に形成された第１の導電層の上に塗工することになる。また導電層は第１の触媒層か第２の触媒層のいずれか一方の側のみに作製することもできる。

上記のように導電層を形成する場合、結着材となるポリマーとしては、耐食性に優れかつ撥水性を有する点から含フッ素重合体が好ましいが、特にイオン交換基を実質的に有しない溶媒に可溶の含フッ素重合体が好ましい。ＰＴＦＥ等の溶媒に溶解しない撥水性のポリマーの場合、塗工液を作製するためにポリマーを分散媒に分散させて使用しなければならないが、均一に分散させるためには界面活性剤などの分散剤が必要である。ここで、界面活性剤は親水性なので導電性撥水層中に存在すると十分な撥水効果が得られないため、上記塗工液の塗工後は分散剤の除去のために通常３００℃以上の温度での熱処理が必要となる。しかし、通常固体高分子電解質として使用されるイオン交換樹脂の耐熱温度は３００℃よりも低いので、第２の触媒層の上に塗工された導電性撥水層を熱処理する場合は分散剤を除去できる温度まで高めることができず、十分な撥水効果を得られないおそれがある。

一方、溶媒に可溶の含フッ素重合体を用いれば塗工液を作製するために分散剤が必要とされず、当該含フッ素重合体の溶液に導電材として例えばカーボンブラックを分散させればよい。したがって、塗工液の塗工後の熱処理温度は上記溶液中の溶媒の沸点よりも高い温度であれば、上記含フッ素重合体と導電材とからなる導電層を作製でき、十分な撥水効果を得られる。

上記溶媒に可溶の含フッ素重合体としては、主鎖に含フッ素脂肪族環

構造を有する重合体が好ましい。このような重合体は、その分子構造に起因する分子のねじれにより結晶化しにくく、含フッ素溶媒に可溶である。例えば式(1)～(4)のいずれかで表される重合単位を含む重合体が挙げられる。ただし、式(1)において、 $R^1$ はフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 $a$ は0～5の整数、 $b$ は0～4の整数、 $c$ は0又は1、 $a+b+c$ は1～6であり、式(2)において、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ はそれぞれ独立に0～5の整数であり、 $d+e+f$ は1～6であり、式(3)において、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立にフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、式(4)において、 $g$ は1又は2である。



これらの含フッ素重合体を溶解できる溶媒は、主に含フッ素溶媒である。例えば、パーフルオロベンゼン、ジクロロペンタフルオロプロパン、パーフルオロ（２－ブチルテトラヒドロフラン）等が挙げられる。上記含フッ素重合体の溶液の濃度は０．０１～５０質量％の濃度とすることが好ましい。

なお、電池に供給する反応ガスが乾燥している場合又は十分に湿潤状態でない場合、低電流密度下での運転の場合、ガス利用率が低い場合、運転温度が十分に高い場合などでフラッディングがおきない場合は上記導電層は撥水性を有する必要がない。

本発明では、基材フィルム上に形成される第１の触媒層をアノードの触媒層とし、イオン交換膜上に形成される第２の触媒層をカソードの触媒層とするように固体高分子型燃料電池を構成することが好ましい。固体高分子型燃料電池では、通常アノードに水素を含むガス、カソードに酸素を含むガスが供給されるので、アノードの触媒層では水素のガス拡散性に優れ、カソードでは酸素のガス拡散性に優れることが高性能な電池を得るためには必要である。

第１の触媒層は、工程Ｂにおいてその細孔にイオン交換膜を構成するイオン交換樹脂が含浸して固化するので、イオン交換膜との界面を強固に接合できる利点はあるが緻密になりやすい。しかし、イオン交換樹脂中の水素の透過率は酸素に比べてはるかに良好であるため、イオン交換樹脂が触媒層の細孔に含浸して緻密な構造になっていてもアノードであればガス透過性の低下の問題が生じない。

一方、第１の触媒層をカソードの触媒層として使用すると、水素に比較して透過率の低い酸素が、イオン交換樹脂が緻密に詰まった触媒層を通過しなければならず、酸素の物質移動律速によって濃度分極を起しやすくなり、電流電圧特性が悪化するおそれがある。すなわち、カソー

ドの触媒層は多孔質に保つ必要があり、アノードの触媒層はカソードの触媒層ほど多孔質でなくてもよいので、本発明の製造方法により第1の触媒層をアノードとすればカソードの多孔性が保たれ高性能の固体高分子型燃料電池が得られる。

本発明における第1の触媒層及び第2の触媒層は、それぞれ触媒1及び触媒2を含むが、燃料電池の電池特性を高めるため、触媒のほかにイオン交換樹脂も含むことが好ましい。したがって、触媒層を形成するための塗工液には、触媒とイオン交換樹脂が分散又は溶解したものを用いることが好ましい。ここでイオン交換樹脂は、触媒層のバインダとしても機能しうる。触媒層に含まれるイオン交換樹脂は、イオン交換膜を構成するイオン交換樹脂と同じでも異なってもよい。そして、イオン交換膜同様に、触媒層の厚さを厚くする場合は、所定の膜厚になるまで塗工液の塗工、乾燥を繰り返してもよい。

本発明において触媒層に含まれる触媒は、触媒1と触媒2とで同じでも異なってもよいが、触媒1も触媒2も白金又は白金合金からなる金属触媒がカーボンに担持されたものが好ましい。担体となるカーボンは比表面積が $50 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この範囲であれば、金属触媒が分散性よくカーボン担体に担持され、長期にわたって安定した電極反応の活性に優れる。金属触媒としては、白金は、固体高分子型燃料電池におけるアノードでの水素酸化反応及びカソードでの酸素還元反応に対して高活性であり好ましい。また、白金合金を使用すると電極触媒としての安定性や活性をさらに付与できる場合もある。

上記白金合金としては、白金以外の白金族の金属（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム）、金、銀、クロム、鉄、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ケイ素、亜鉛、及びスズからなる群から選ばれる1種以

上の金属と白金との合金が好ましく、該白金合金には白金と合金化される金属と白金との金属間化合物が含有されていてもよい。特にアノードでは一酸化炭素を含むガスが供給される場合は、白金とルテニウムとを含む合金を使用すると、触媒の活性が安定し好ましい。

本発明における触媒層とイオン交換膜の厚さは特に限定されないが、イオン交換膜の厚さは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。イオン交換膜の厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、アノードとカソードに挟まれたイオン交換膜中では水蒸気量の濃度勾配が小さくなり、イオン交換膜が乾燥した状態になりやすく、イオン交換膜が乾燥するとプロトン導電性が低下し電池としての特性が低下するおそれがある。上記観点からイオン交換膜は薄いほど好ましいが、薄すぎると短絡を起こすおそれがあるので、 $3\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であるとさらに好ましい。

また、触媒層の厚さは、触媒層中のガス拡散を容易にし、電池特性を向上させる観点から、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに均一であることが好ましい。本発明の製造方法によれば、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の触媒層を均一な厚さで形成できる。触媒層の厚さを薄くすると単位面積あたりに存在する触媒量が少なくなって反応活性が低くなるおそれがあるが、この場合は触媒として白金又は白金合金が高担持率で担持された担持触媒を用いれば、薄くても触媒量が不足することなく電極の反応活性を高く保てる。上記観点から、触媒層の厚さはより好ましくは $1\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ である。

イオン交換膜及び触媒層を形成するための塗工方法は特に限定されないが、具体例を示すと、バッチ式の方法としてはバーコータ法、スピンコータ法、スクリーン印刷法等があり、連続式の方法としては後計量法と前計量法がある。後計量法は、過剰の塗工液を塗工し、後から所定の

膜圧となるように塗工液を除去する方法である。前計量法は、所定の膜厚を得るのに必要な量の塗工液を塗工する方法である。

後計量法としては、エアドクタコート法、ブレードコート法、ロッドコート法、ナイフコート法、スクイズコート法、含浸コート法、コンマコート法等があり、前計量法としては、ダイコート法、リバースロールコート法、トランスファロールコート法、グラビアコート法、キスロールコート法、キャストコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、カレンダーコート法、押出コート法等がある。触媒層上に均一なイオン交換膜を形成するためには、スクリーン印刷法及びダイコート法が好ましく、生産効率を考慮すると連続式のダイコート法が好ましい。

次に、連続式のダイコート法により膜電極接合体を得る方法の具体的な態様について、図面を用いて説明する。

Fig. 1は、本発明の製造方法により得られる固体高分子型燃料電池用膜電極接合体1の好ましい態様を示す断面図である。膜電極接合体1は、固体高分子電解質膜2の両面に第1の電極3及び第2の電極4が配置されている。第1の電極3は、第1の触媒層31、導電性撥水層32及びガス拡散層33により構成され、第2の電極4は、第2の触媒層41、導電性撥水層42及びガス拡散層43により構成される。

Fig. 2は、ダイコート法により本発明を実施するための第1の塗工装置の概略構成を示す断面図である。基材フィルム101は、ガイドロール102、サポートロール103、104、105、106及びガイドロール107を通り、後工程、例えば後述する熱処理の工程に導かれる。サポートロール103、104、105及び106間には塗工ヘッド111、112、113が設置され、塗工ヘッド111、112、113が基材フィルム101の表面に押し付けられて複数の塗工液が基材フィルム101上に順次塗工される。このときの押し付け力を調整す

ることにより、塗布部の張力が調整される。なお、塗工ヘッド 1 1 1、1 1 2 及び 1 1 3 にはそれぞれスリット 1 2 1、1 2 2 及び 1 2 3 が設けられており、スリット 1 2 1、1 2 2 及び 1 2 3 には、それぞれ第 1 の塗工液、イオン交換膜形成用塗工液及び第 2 の塗工液が供給される。

ここで、第 1 の塗工液の塗工後、イオン交換膜形成用塗工液を塗工する前に乾燥を必要とする場合は、塗工ヘッド 1 1 1 と塗工ヘッド 1 1 2 の間に乾燥装置を設置すればよく、例えば熱風乾燥により第 1 の塗工液を乾燥させることができる。ここで上記乾燥装置とサポートロール 1 0 4 の位置関係は特に限定されない。同様にイオン交換膜形成用塗工液の塗工後、第 2 の塗工液を塗工する前に乾燥を必要とする場合は、塗工ヘッド 1 1 2 と塗工ヘッド 1 1 3 の間に乾燥装置を設置すればよい。

上記装置を用いて製造することにより、基材フィルム 1 0 1 の上に第 1 の触媒層 3 1、固体高分子電解質膜 2、第 2 の触媒層 4 1 が積層される。基材フィルム 1 0 1 を第 1 の触媒層 3 1 から剥離することにより触媒層と膜からなる接合体が得られ、この接合体の両面に、導電層 3 2、4 2 が形成されたガス拡散層 3 3、4 3 を配置することにより膜電極接合体 1 が得られる。また、上述したとおり導電層は触媒層等と同様に連続的に塗工して得てもよく、その場合はガイドロール 1 0 2 とサポートロール 1 0 3 の間及びサポートロール 1 0 6 とガイドロール 1 0 7 の間に別途塗工ヘッドを設置し、当該塗工ヘッドから導電層を形成するための塗工液を供給すればよい。

F i g. 3 は、ダイコータ法により本発明を実施するための第 2 の塗工装置の概略構成を示す断面図である。F i g. 2 同様に、基材フィルム 1 0 1 は、ガイドロール 1 0 2、サポートロール 1 0 3、1 0 4 及びガイドロール 1 0 7 を通り、後工程、例えば後述する熱処理の工程に導かれる。サポートロール 1 0 3、1 0 4 間には塗工ヘッド 2 1 0 が設置

され、塗工ヘッド 210 が基材フィルム 101 の表面に押し付けられて複数の塗工液が基材フィルム 101 上に間欠的に塗工される。このときの押し付け力を調整することにより、塗布部の張力が調整される。具体的には、例えば塗工ヘッド 210 の背後にスクリューねじ（図示していない）を取り付け、スクリューねじによりこの押し付け力を調整すればよい。

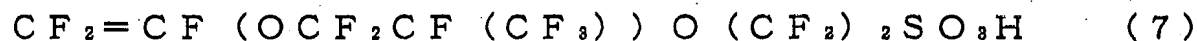
塗工ヘッド 210 には、スリット 221、222、223 が設けられており、スリット 221、222 及び 223 には、それぞれ第 1 の塗工液、イオン交換膜形成用塗工液及び第 2 の塗工液が供給される。また、導電層をこの装置を用いて形成する場合には塗工ヘッド 210 のスリットの数を増やし、最下層及び／又は最上層に導電層が形成されるようにすればよい。

本発明において、イオン交換膜を構成するイオン交換樹脂及び触媒層に含まれるイオン交換樹脂としては、含フッ素イオン交換樹脂も非フッ素系イオン交換樹脂も使用でき、単一のイオン交換樹脂からなってもよく、2 種以上のイオン交換樹脂を混合したものでもよい。また、触媒層に含まれるイオン交換樹脂はアノード側とカソード側で同じであっても異なってもよい。

しかし、耐久性の観点から、触媒層に含まれるイオン交換樹脂もイオン交換膜を構成する樹脂もスルホン酸基を有するペルフルオロカーボン重合体からなることが好ましい。特にテトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位とスルホン酸基を有するペルフルオロビニル化合物に基づく繰り返し単位とからなる共重合体が好ましい。

上記ペルフルオロビニル化合物としては  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CX})_m$ 、 $\text{O}-(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$  で表される化合物（X はフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、m は 0～3 の整数であり、n は 1～12 の整数で

あり、 $p$  は 0 又は 1 である。) が好ましく、特に式 5、6 又は 7 で表される化合物が好ましい。ただし式 5～7 において  $q$  は 1～8 の整数であり、 $r$  は 1～8 の整数であり、 $t$  は 2 又は 3 である。



イオン交換膜を構成するイオン交換樹脂及び触媒層に含まれるイオン交換樹脂のイオン交換容量は、0.5～4.0ミリ当量/g乾燥樹脂、特に0.7～2.0ミリ当量/g乾燥樹脂であることが好ましい。イオン交換容量が低すぎるとイオン交換膜及び触媒層のイオン導電性が低下する。

一方、イオン交換容量が高すぎると、イオン交換膜は強度が弱くなり、触媒層は含水率が高くなる。触媒層の含水率が高くなると、電池の反応により生じる水や反応を促進させるために燃料ガスとともに送られる水が触媒層の外部に排出されにくくなって触媒層内部に留まるおそれがある。その結果、触媒層の細孔は水で閉塞され、燃料ガスが触媒層に供給されにくくなり発電電圧が低下するというフラッディング現象が起こるおそれがある。

イオン交換膜を形成する塗工液に含まれる溶媒は、イオン交換樹脂を溶解又は良好に分散できることが必要であり、イオン交換樹脂により好ましいものは異なる。触媒層にイオン交換樹脂が含まれる場合は触媒層を形成するための塗工液についても同様である。溶媒は単独溶媒であっても2種以上の混合溶媒であってもよい。しかし、沸点50℃以下の低沸点溶媒を含むと、塗工液を塗工する前又は塗工する際に当該低沸点溶媒が蒸発して塗工液の組成が変わり、塗工層の厚さを制御するのが困難となるので好ましくない。

例えば塗工液にスルホン酸基を有するペルフルオロカーボン重合体が含まれる場合は、アルコール類や含フッ素溶媒が好ましく使用される。具体的には以下のものが挙げられる。

アルコール類としては、主鎖の炭素数が1～4のものが好ましく、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等が使用できる。また、アルコールに水を混合するとイオン交換樹脂の溶解性を上げることもしできる。

含フッ素溶媒としては例えば下記のものが挙げられる。

2 H-ペルフルオロプロパン、1 H, 4 H-ペルフルオロブタン、2 H, 3 H-ペルフルオロペンタン、3 H, 4 H-ペルフルオロ(2-メチルペンタン)、2 H, 5 H-ペルフルオロヘキサン、3 H-ペルフルオロ(2-メチルペンタン)等のヒドロフルオロカーボン。

ペルフルオロ(1, 2-ジメチルシクロブタン)、ペルフルオロオクタン、ペルフルオロヘプタン、ペルフルオロヘキサン等のフルオロカーボン。

1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2-ジクロロエタン、3, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン等のヒドロクロロフルオロカーボン。

1 H, 4 H, 4 H-ペルフルオロ(3-オキサペンタン)、3-メトキシ-1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等のフルオロエーテル。

2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール等の含フッ素アルコール。

また、塗工液に非フッ素系イオン交換樹脂を含有させる場合は、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1，1，1－トリクロロエタン、1，1，2－トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の溶媒が使用できる。

また、第1の塗工液、イオン交換膜形成用塗工液及び第2の塗工液の固形分濃度は、目的とする触媒層の厚さやイオン交換膜の厚さに合わせて適宜選択でき、特に限定されないが、1～50質量%、特に5～35質量%とすることが好ましい。固形分濃度が低すぎると、塗工層を乾燥した際にひび割れを生じるおそれがある。一方、固形分濃度が高すぎると塗工液の粘度が高くなり均一に塗工できないおそれがある。

本発明において、基材フィルムは触媒層の形状を保持する役割を有するものであり、第1の塗工液に溶解せず、かつ各塗工液の乾燥の際に溶解しない必要がある。具体的には以下に挙げる材料からなるフィルムが好ましく使用できる。

ポリエチレンテレフタレート（以下、PETという。）、ポリエチレン、ポリプロピレン（以下、PPという。）、ポリイミド等の非フッ素系ポリマー。ポリテトラフルオロエチレン、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー。

また、基材フィルムは、工程Dにおいて第1の触媒層から剥離するので、適度に第1の触媒層から剥離しやすい必要がある。その点を考慮すると、基材フィルムはフッ素系ポリマーからなることが好ましい。また、非フッ素系ポリマーからなるフィルムを使用する場合は、表面をシリコーン系離型剤やフッ素系離型剤等で処理したものを使用することが好ま

しく、例えば離型剤で表面処理したPETは好ましく使用できる。

また、本発明では、基材フィルム上の第1の触媒層とイオン交換膜との密着強度及び第2の触媒層とイオン交換膜層との密着強度を向上させイオン交換膜自体と触媒層に含まれる樹脂自体の強度を高め、さらには膜電極接合体の接合強度を高めるために、第2の触媒層を形成した後（工程Cの終了後）に熱処理することが好ましい。具体的には例えば以下の3つの熱処理方法のいずれかを実施してもよい。

1) 基材フィルム上に形成された第1の触媒層、イオン交換膜及び第2の触媒層を含む積層体を、イオン交換膜の軟化温度以上の温度でオープン中で加熱するオープン加熱法。

2) 上記積層体をイオン交換膜の軟化温度以上の温度にて熱プレスにより接合する熱プレス法。

3) 上記積層体をイオン交換膜の軟化温度以上の温度にて熱間ロールにより接合する熱間ロール法。

生産効率よく膜電極接合体を製造するためには、熱処理工程は連続で行うことが好ましく、その点ではオープン加熱法をバッチではなく連続で行うか、熱間ロール法を行うのが好ましい。オープン加熱法は、イオン交換膜の軟化温度以上に加熱したオープン内に基材フィルムに形成された積層体を所定の時間保持することにより実施できる。このときオープンの加熱温度は100～200℃、特に120～180℃が好ましい。また保持時間は3分～2時間、特に10分～1時間とすることが好ましい。保持時間が長すぎたり温度が高すぎたりすると触媒層に含まれるイオン交換樹脂又はイオン交換膜のプロトン伝導性が低下するおそれがある。一方保持時間が短すぎたり温度が低すぎたりすると密着強度が十分に高まらなかったりイオン交換膜の強度が高まらないおそれがある。

熱間ロール法は、例えば加熱されたロール間に積層体を通すことによ

り行うことができる。このときロール温度は50～200℃が好ましく、特に100～180℃が好ましい。また、ロール間線圧は5～100 kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。温度が高すぎると触媒層に含まれるイオン交換樹脂又はイオン交換膜が熔融するおそれがあり、温度が低すぎると触媒層とイオン交換膜との接合強度が充分には高まりにくい。また、ロール間線圧が高すぎると触媒層内の細孔がつぶれるおそれがあり、低すぎると触媒層とイオン交換膜との密着強度が充分には高まりにくい。

また、上記の熱処理は、酸素が遮断された環境下で行うことが好ましい。酸素の存在する雰囲気中で熱処理を行うと、触媒層に含まれるイオン交換樹脂又はイオン交換膜を構成する樹脂の一部が酸化反応して変質し出力が低下するおそれがある。

ここで酸素を遮断して上記積層体を熱処理する方法としては、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中で熱処理する方法、真空中で熱処理する方法、積層体の両面にガス不透過性のフィルムを密着させたうえで熱処理する方法等が挙げられる。ここでガス不透過性のフィルムとは、例えばガス透過係数が $2 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{MPa}$ 程度以下のフィルムである。ガス不透過性のフィルムは、膜電極接合体よりも面積が大きく実質的に空気中の酸素が上記積層体に触れる量が充分に少なくできればよい。当該フィルムの材質としては基材フィルムに使用できるものとして例示したものと同一ものが好ましく使用できる。したがって、工程Cが終了した後、工程Dを行う前に熱処理する場合は、積層体の基材フィルムのない側（一番最後に塗工した層の上面）にガス不透過性のフィルムを密着させたうえで熱処理すればよい。

次に本発明を実施例（例1～4、6、7）及び比較例（例5）を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

#### 〔例1〕

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に基づく繰り返し単位および $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_3)$   
( $\text{CF}_3$ )  $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ に基づく繰り返し単位からなる共重合体  
(イオン交換容量：1.1ミリ当量／グラム乾燥樹脂、以下共重合体A  
という)と白金ルテニウム合金(白金／ルテニウムが質量比で4：6)  
担持カーボン(カーボン：合金が質量比で1：1)とを5：9の質量比  
とし、エタノールと均一に混合した固形分濃度10質量%の液をアノード  
触媒層形成用の第1の塗工液とした。この第1の塗工液を、シリコーン系  
離型剤で表面を処理したPETフィルム上にダイコータ法で塗工し、  
80℃で乾燥して厚さ10μm、白金ルテニウム担持量0.29mg/cm<sup>2</sup>の第1の  
触媒層を形成した。

上記第1の触媒層の上に、共重合体Aを14質量%含みエタノールを  
溶媒とする塗工液(イオン交換膜形成用塗工液)をダイコータ法で塗工  
し、80℃のオーブンで10分間乾燥して厚さ30μmのイオン交換膜  
を形成した。さらに、共重合体Aと白金担持カーボン(白金とカーボン  
が質量比で1：1)を1：2の質量比で含みエタノールを溶媒とする固  
形分濃度13.7質量%のカソード触媒層形成用の第2の塗工液を上記  
イオン交換膜上にダイコータ法で塗工し、乾燥して厚さ10μm、白金  
担持量0.23mg/cm<sup>2</sup>の第2の触媒層を形成した。この積層体を7  
cm角に切り抜いた後、PETフィルムを第1の触媒層から剥離し、触  
媒層と電極の接合体を得た。

中心部に5cm角の切り抜きがあり、外形寸法が5.6cm×7cm  
である額縁状の厚さ20μmのポリイミドフィルムを2枚用意し、2枚  
のフィルムの間に上記接合体を中央部に位置するようにして挟み、2枚  
のフィルムと上記接合体をシリコン系の粘着材を用いて貼り合わせた。

カーボンブラック(商品名：バルカンXC-72、キャボット社製)  
とPTFE粒子とからなる厚さ約10μmの導電層が表面に形成された、

厚さ約  $300\text{ }\mu\text{m}$  のカーボンペーパーを2枚用意してガス拡散層として用いた。この2枚のガス拡散層で上記接合体を挟んで膜電極接合体を得た。このとき、導電層が電極と接するように配置した。得られた膜電極接合体を、第1の触媒層がアノード、第2の触媒層がカソードとなるようにして電池性能測定用セルに組み込み、有効電極面積が  $25\text{ cm}^2$  である固体高分子型燃料電池を得た。この電池に対し、アノードに水素ガス、及びカソードに空気をそれぞれ供給し、セル温度  $80^\circ\text{C}$  にて発電試験を行った。このときの各電流密度に対するセル電圧の結果を表1に示す。なお、表1において各数値の単位は  $\text{mV}$  である。

〔例2〕

イオン交換膜形成用塗工液をダイコータ法で塗工し、イオン交換膜の厚さを  $15\text{ }\mu\text{m}$  とした以外は例1と同様にして膜電極接合体を得た。得られた膜電極接合体を、例1と同様に電池性能測定用セルに組み込み、例1と同様に試験を行った。結果を表1に示す。

〔例3〕

イオン交換膜形成用塗工液をダイコータ法で一度塗工して10分間自然乾燥し、さらにその上にもう一度イオン交換膜形成用塗工液を塗工してからオーブンで乾燥し、二度塗工によりイオン交換膜の厚さを  $30\text{ }\mu\text{m}$  とした以外は例2と同様にして膜電極接合体を得た。得られた膜電極接合体を、例1と同様に電池性能測定用セルに組み込み、例1と同様に試験を行った。結果を表1に示す。

〔例4〕

例1と同様にして、PETフィルム上に第1の触媒層、イオン交換膜及び第2の触媒層を形成した後、 $120^\circ\text{C}$  のオーブンで30分熱処理してからPETフィルムを第1の触媒層から剥離した。この熱処理の操作を行った以外は例1と同様にして膜電極接合体を得て、電池性能測定用

セルに組み込み、例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

[例 5 (比較例)]

第 1 の塗工液を厚さ  $50\ \mu\text{m}$  の PP フィルムからなる基材の片面に、白金ルテニウム付着量が  $0.29\ \text{mg}/\text{cm}^2$  となるようにダイコータ法で塗布し、乾燥することで第 1 の触媒層を形成した。同様に第 2 の塗工液を用いて第 2 の触媒層を上述の PP フィルムとは別の厚さ  $50\ \mu\text{m}$  の PP フィルムからなる基材の片面に白金付着量が  $0.23\ \text{mg}/\text{cm}^2$  となるようにダイコータ法で塗布し、乾燥することで第 2 の触媒層を形成した。

上記で得られた 2 枚のシートを、触媒層が形成された面を内側に向けて対向させ、間に固体高分子電解質膜としてスルホン酸型ペルフルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜（商品名：フレミオン HR、旭硝子社製、イオン交換容量： $1.1\ \text{ミリ当量}/\text{g}$  乾燥樹脂、乾燥膜厚  $30\ \mu\text{m}$ ）を挟んで、ホットプレスを行った。ホットプレスの条件は  $130^\circ\text{C}$ 、 $3\ \text{MPa}$  で 4 分間とし、ホットプレス後、カソード、アノードともに基材シートを触媒層から剥離することで触媒層を膜に転写し、触媒層と膜からなる接合体を得た。

触媒層と膜からなる接合体として上記接合体を用いた以外は例 1 と同様にして膜電極接合体を作製し、例 1 と同様に電池性能測定用セルに組み込み、例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

[例 6]

PET フィルム上に第 1 の触媒層、イオン交換膜及び第 2 の触媒層を形成した後、オープンに入れて、オープンの内部を真空にしてから窒素ガスを導入した後、 $120^\circ\text{C}$  で 30 分の熱処理を行った。その後、PET フィルムを第 1 の触媒層から剥離した。この熱処理の操作を行った以外は例 1 と同様にして膜電極接合体を得て、電池性能測定用セルに組み

込み、例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

〔例 7〕

パーフルオロ（3-ブテニルビニルエーテル）に基づく重合単位からなる重合体（分子量約 10 万）を、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）とパーフルオロ（トリブチルアミン）との混合溶媒（質量比で 1 : 1）に、溶質の濃度が溶液全質量の 1.7 % となるように溶解した。この溶液にカーボンプラック（商品名：バルカン XC-72、キャボット社製）を、上記重合体とカーボンプラックとの質量比が 3 : 7 となるように混合し、十分に攪拌してスラリーを得た。

上記スラリーを例 1 で用いたものと同様の PET フィルム上にダイコート法で塗工し、120℃で乾燥して厚さ 10  $\mu\text{m}$  の導電層を形成した。この導電層の上に、例 1 と同様にして第 1 の触媒層、イオン交換膜及び第 2 の触媒層を形成した。さらに、第 2 の触媒層の上に上記スラリーを再びダイコート法で塗工し、120℃で乾燥して厚さ 10  $\mu\text{m}$  の導電層を形成した。次に、はじめに形成した導電性撥水層から PET フィルムを剥離することにより、導電層／第 1 の触媒層／イオン交換膜／第 2 の触媒層／導電層の 5 層構成の接合体を得た。

中心部に 5 cm 角の切り抜きがあり、外形寸法が 5.6 cm  $\times$  7 cm である額縁状の厚さ 20  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルムを 2 枚用意し、2 枚のフィルムの上に上記接合体を中央部に位置するようにして挟み、2 枚のフィルムと上記接合体とをシリコン系の粘着材を用いて貼り合わせた。次に、厚さ約 300  $\mu\text{m}$  のカーボンペーパーを 2 枚用意してガス拡散層とし、上記接合体を挟んで膜電極接合体を得た。このとき、導電層が電極と接するように配置した。得られた膜電極接合体を、第 1 の触媒層がアノード、第 2 の触媒層がカソードとなるようにして電池性能測定用セルに組み込み、例 1 と同様に試験を行った。結果を表 1 に示す。

表 1

	電流密度 (A / c m <sup>2</sup> )		
	0	0.2	0.7
例 1	9 6 0	7 5 2	5 8 2
例 2	9 3 9	7 6 5	6 4 4
例 3	9 5 3	7 5 4	5 9 3
例 4	9 5 3	7 2 1	5 6 5
例 5	9 4 0	7 4 0	5 8 0
例 6	9 2 5	7 5 4	6 0 2
例 7	9 5 8	7 4 5	5 8 1

## 産業上の利用の可能性

本発明によれば、塗工液の塗工と乾燥を順次繰り返して行うことにより第 1 の触媒層、イオン交換膜及び第 2 の触媒層の 3 層を容易に効率的かつ連続的に製造できる。また、触媒層の厚さを薄くても均一となるように製造でき、かつ触媒層とイオン交換膜との接合強度、特に第 1 の触媒層とイオン交換膜との接合強度を高くできるので、ガス拡散性に優れ安定して高出力を維持できる膜電極接合体を備える高性能な固体高分子型燃料電池を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. イオン交換膜からなる固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜を介して対向し該固体高分子電解質膜とそれぞれ隣接して配置される第1の触媒層及び第2の触媒層をそれぞれ備える第1の電極及び第2の電極とからなる固体高分子型燃料電池用膜電極接合体の製造方法であって、下記工程A～Dを含むことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

工程A：基材フィルム上に、触媒1を含む第1の塗工液を塗工し、第1の触媒層を形成する工程。

工程B：前記第1の触媒層の上に、イオン交換樹脂が液体に溶解又は分散されたイオン交換膜形成用塗工液を塗工し、イオン交換膜を形成する工程。

工程C：前記イオン交換膜の上に、触媒2を含む第2の塗工液を塗工し、第2の触媒層を形成する工程。

工程D：工程A～Cを経て基材フィルム上に形成された第1の触媒層とイオン交換膜と第2の触媒層とを含む積層体から、前記基材フィルムを剥離する工程。

2. 前記工程A、前記工程B及び前記工程Cには、それぞれ塗工液を塗工した後乾燥して該塗工液に含まれる液状成分を除去する操作が含まれており、かつ、前記工程A、前記工程B、前記工程Cをこの順に連続して行う請求の範囲第1項記載の膜電極接合体の製造方法。

3. 前記工程Aを行う前に導電性炭素材料と結着材とを含む塗工液を基材フィルム上に塗工して第1の導電層を形成し、前記工程Aにおいては前記第1の塗工液を前記第1の導電層の上に塗工し、かつ前記工程Cを行った後に導電性炭素材料と結着材とを含む塗工液を前記第2の触媒層の上に塗工して第2の導電層を形成する請求の範囲第1項または第2項

記載の膜電極接合体の製造方法。

4. 前記結着剤は、イオン交換基を実質的に有しない溶媒に可溶の含フッ素重合体である請求の範囲第3項記載の膜電極接合体の製造方法。

5. 前記イオン交換膜形成用塗工液に含まれるイオン交換樹脂は、スルホン酸基を有するペルフルオロカーボン重合体からなる請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法。

6. 前記触媒1及び触媒2は、いずれも金属触媒がカーボンに担持された担持触媒であって前記金属触媒は白金又は白金合金からなり、かつ、前記第1の塗工液及び前記第2の塗工液にはそれぞれスルホン酸基を有するペルフルオロカーボン重合体が含まれる請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法。

7. 前記第1の触媒層及び前記第2の触媒層は、いずれも厚さが $20\mu\text{m}$ 以下となるように形成され、前記イオン交換膜は厚さが $3\sim 40\mu\text{m}$ となるように形成される請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法。

8. 前記工程Cを行った後、得られた積層体を熱処理する請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法。

9. 前記熱処理は、酸素が遮断された雰囲気下で行う請求の範囲第8項記載の膜電極接合体の製造方法。

10. 前記第1の電極をアノードとし、前記第2の電極をカソードとする請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法。

11. イオン交換膜からなる固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜を介して対向し該固体高分子電解質膜とそれぞれ隣接して配置される第1の触媒層及び第2の触媒層をそれぞれ備える第1の電極及び第2の電極とからなる膜電極接合体を備える固体高分子型燃料電池の製造方

法であって、下記工程 A ～ D を含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

工程 A：基材フィルム上に、触媒 1 を含む第 1 の塗工液を塗工し、第 1 の触媒層を形成する工程。

工程 B：前記第 1 の触媒層の上に、イオン交換樹脂が液体に溶解又は分散されたイオン交換膜形成用塗工液を塗工し、イオン交換膜を形成する工程。

工程 C：前記イオン交換膜の上に、触媒 2 を含む第 2 の塗工液を塗工し、第 2 の触媒層を形成する工程。

工程 D：工程 A ～ C を経て基材フィルム上に形成された第 1 の触媒層とイオン交換膜と第 2 の触媒層とを含む積層体から、前記基材フィルムを剥離する工程。

1 2．前記触媒 1 及び触媒 2 は、いずれも金属触媒がカーボンに担持された担持触媒であって前記金属触媒は白金又は白金合金からなり、かつ、前記イオン交換膜形成用塗工液、前記第 1 の塗工液及び前記第 2 の塗工液にはそれぞれスルホン酸基を有するペルフルオロカーボン重合体が含まれる請求の範囲第 1 1 項記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

1 3．前記工程 A を行う前に導電性炭素材料と結着剤とを含む塗工液を基材フィルム上に塗工して第 1 の導電層を形成し、前記工程 A においては前記第 1 の塗工液を前記第 1 の導電層の上に塗工し、かつ前記工程 C を行った後に導電性炭素材料と結着剤とを含む塗工液を前記第 2 の触媒層の上に塗工して第 2 の導電層を形成する請求の範囲第 1 1 項または第 1 2 項記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

1 4．前記工程 C を行った後、得られた積層体を熱処理する請求の範囲第 1 1 項～第 1 3 項のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

15. 前記第1の電極をアノードとし、前記第2の電極をカソードとする請求の範囲第11項～第14項のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

1/2

FIG. 1

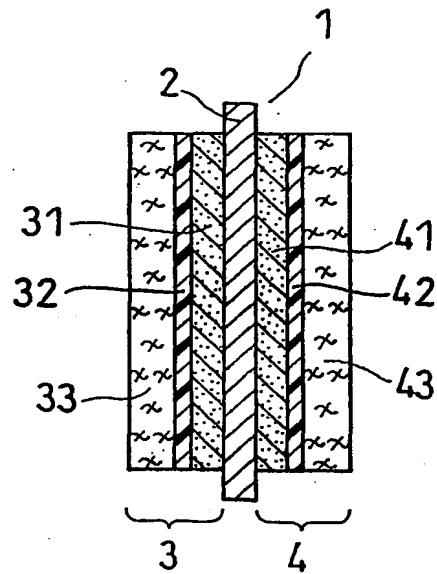


FIG. 2

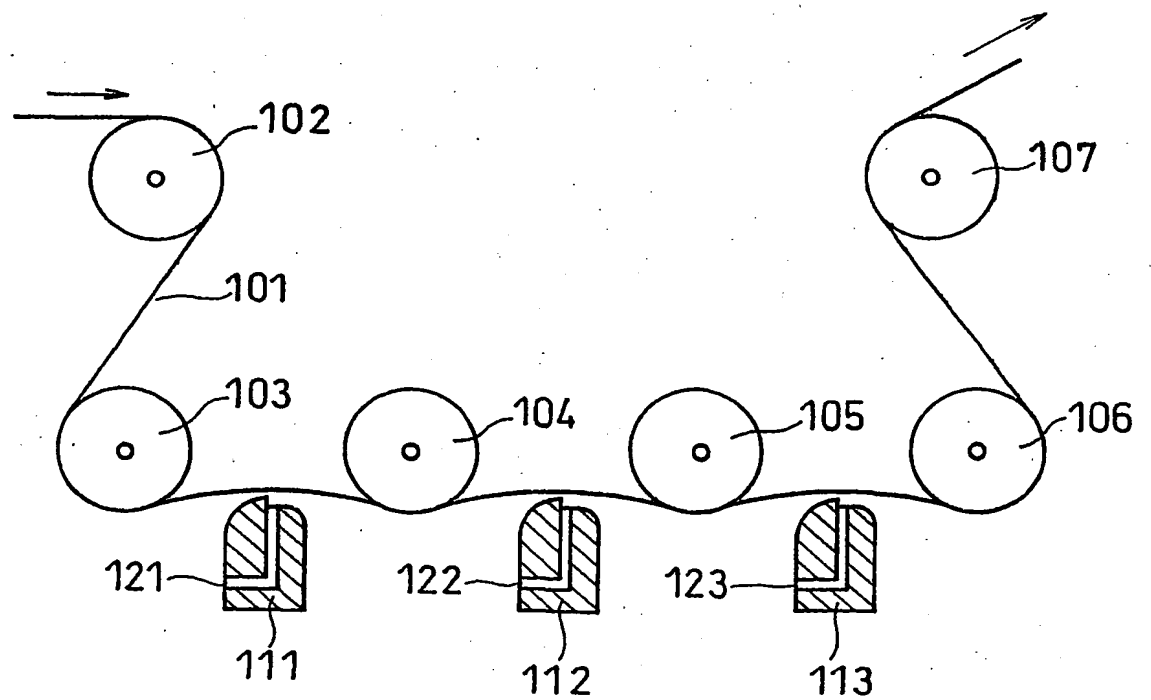
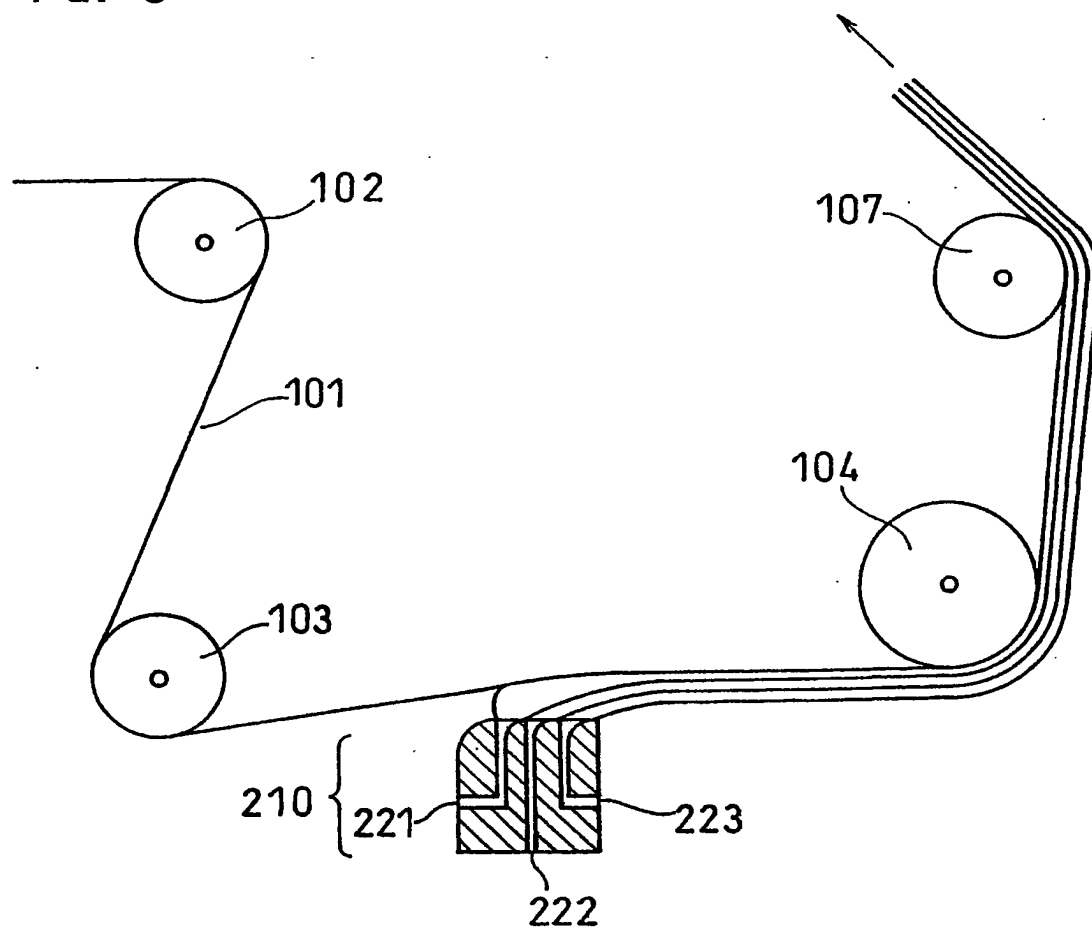


FIG. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M4/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-180740 A (Tokyo Gas K.K.), 11 July, 1997 (11.07.97), Claims; page 4, right column, line 16 to page 5, left column, line 34 (Family: none)	1-15
A	US 5972054 A (Showa Denko K.K.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims & JP 9-312162 A Claims	1-15
A	JP 9-92303 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 04 April, 1997 (04.04.97), Claims; page 3, left column, line 19 to page 5, right column, line 9 (Family: none)	1-15
A	JP 6-251779 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 September, 1994 (09.09.94), Claims; page 5, left column, line 1 to right column, line 32 (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"B" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
02 October, 2001 (02.10.01)

Date of mailing of the international search report  
23 October, 2001 (23.10.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05864

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-176317 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 July, 1995 (14.07.95), Claims; page 3, left column, line 8 to page 5, left column, line 1 (Family: none)	1-15

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M4/88

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M4/88

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-180740 A (東京瓦斯株式会社) 11. 7月. 1997 (11. 07. 97), 特許請求の範囲, 第4頁右欄16行-第5頁左欄34行 (ファミリーなし)	1-15
A	US 5972054 A (Showa Denko K.K.) 26. 10月. 1999 (26. 10. 99), 特許請求の範囲& JP 9-312162 A, 特許請求の範囲	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 10. 01

国際調査報告の発送日

23.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4X 9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-92303 A (アイシン精機株式会社) 4. 4月. 1997 (04. 04. 97), 特許請求の範囲, 第3頁左欄19行-第5頁右欄9行 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 6-251779 A (旭化成工業株式会社) 9. 9月. 1994 (09. 09. 94), 特許請求の範囲, 第5頁左欄1行-右欄32行 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 7-176317 A (三洋電機株式会社) 14. 7月. 1995 (14. 07. 95), 特許請求の範囲, 第3頁左欄8行-第5頁左欄1行 (ファミリーなし)	1-15